KRITISCHE STUDIE

ÜBER DIE

TRENNUNG

VON

ZINN UND ANTIMON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

MORITZ SCHLEIER

AUS SOHRAU o/S.

München

Verlag von J. F. Lehmann

1892.

KRITISCHE STUDIE

ÜBER DIE

TRENNUNG

VON

ZINN UND ANTIMON.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGL. FRIEDRICH-ALEXANDERS-UNIVERSITÄT ZU ERLANGEN

VORGELEGT VON

MORITZ SCHLEIER

AUS SOHRAU o/S.

München

Verlag von J. F. Lehmann

1892.

Seiner theuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0138

DIE grosse Anwendung, welche das Zinn und Antimon in in der Technik, namentlich zu Legirungen finden, ist sehr häufig Veranlassung zu einer genaueren Bestimmung der beiden Elemente neben einander und trotzdem zahlreiche Vorschläge gemacht wurden, gehört die scharfe und schnelle Trennung noch zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie. »Beide Metalle,« schreibt H. Rose[1]) »verhalten sich in ihren oxydirten Verbindungen gegen Reagentien so ähnlich, dass eine Trennung derselben mit grosser Schwierigkeit verknüpft ist. Aber beide werden häufig mit einander legirt und kommen zusammen in Verbindungen vor, so dass gerade ihre Scheidung öfters verlangt wird. Seit längerer Zeit haben sich mehrere Chemiker mit diesem Gegenstande beschäftigt und es sind viele Methoden der Trennung vorgeschlagen worden, die mehr oder weniger genaue Resultate geben.«

Bei eingehendem Studium der Literatur findet man, dass die Ergebnisse über die Prüfungen der einzelnen Methoden in Bezug auf ihre Brauchbarkeit in dem grössten Widerspruch stehen und dass man oft darüber im Zweifel sein muss, ob die gefundenen Werthe der Wirklichkeit entsprechen.

Auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrath Professor Dr. Hilger, den eine kritische Studie über diesen Gegenstand interessirte, habe ich die wichtigsten Trennungsmethoden einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Nachstehende Versuche und Analysen sind mit chemisch reinen Metallen, von Th. Schuchardt in Görlitz bezogen, ausgeführt worden.

I. Ueber die Flüchtigkeit von Zinn- und Antimonchlorid.

Bevor ich zur kritischen Prüfung der einzelnen Methoden schritt, sollte durch experimentelle Versuche die Frage über die Flüchtigkeit des Zinn- und Antimonchlorids, welche dem Analytiker so häufig begegnet, einer näheren Erwägung unterzogen werden.

---

[1]) Rose, Handbuch der analyt. Chemie. pag. 302.

a) Das metallische Zinn löst man am bequemsten in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure. Man erhält hierdurch eine Lösung von reinem Zinnchlorid, oft auch ein Gemenge desselben mit Meta-Zinnchlorid. Nach verschiedenen Angaben lassen sich solche Lösungen weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt. Es müsste streng genommen schon beim Lösen eine geringe Verflüchtigung mit den Gasen und Dämpfen eintreten. Zur Erörterung dieser Fragen wurden die folgenden Versuche angestellt.

Versuch 1: 0,5 gr fein zerkleinertes Zinn wurde in 15 ccm Königswasser (ungefähr 3 Thle. HCl. und 1 Thle. HNO_3) in einem Kolben, der mit einem Kühler und zwei Péligotröhren verbunden war, gelöst und hierauf der grösste Theil der Säure durch Abdampfen, wobei die Lösung nicht ins Kochen kam, während längerer Zeit vom gebildeten Zinnchlorid verjagt. Das stark saure Destillat wurde mit Soda abgestumpft und mit Schwefelwasserstoff geprüft: Es trat eine Fällung von Schwefelzinn ein.

Versuch 2: 0,5 gr zerkleinertes Zinn wurden unter Anwendung desselben Apparates mit conc. Salzsäure erhitzt und allmählig durch einen Tropftrichter etwas verdünnte Salpetersäure hinzugefügt bis das Zinn vollständig gelöst war. Hierauf wurde die Lösung ganz schwach erhitzt. Nach einiger Zeit wurde das Destillat mit Schwefelwasserstoff geprüft: Es fielen kleine Mengen von Schwefelzinn aus.

Versuch 3: 0,5 gr Zinnchlorid wurden in Wasser gelöst und mit soviel verd. Salzsäure versetzt, dass die Lösung beim Erhitzen keine Zersetzung erleiden konnte. Durch vorsichtiges Erwärmen wurde die Lösung auf ein kleines Volumen gebracht. Die Prüfung des Destillats mit Schwefelwasserstoff ergab Gelbfärbung.

Aus diesen Versuchen resultirt, dass salzsaure Lösungen durch Abdampfen ohne Verlust an Zinn nicht conzentrirt werden können. Bei Anwendung von Königswasser (Versuch 1) war der Niederschlag von Schwefelzinn im Destillat verhältnissmässig viel grösser als bei der Lösung in Salzsäure unter Zusatz von kleinen Mengen Salpetersäure (Versuch 2). Es hängt dies wohl damit zusammen, dass das Zinnchlorid mit den Zersetzungsprodukten des Königswassers leichter flüchtig ist als mit den Salzsäuredämpfen. Zinnchloridlösungen, welche eine kleine Menge Salzsäure enthalten (Versuch 3), können ebenfalls ohne Verlust nicht abgedampft werden.

Es wurden noch einige Versuche angestellt, welche über die Menge des sich verflüchtigenden Zinnchlorids Aufschluss geben sollten.

Versuch 4: 0,6469 gr zerkleinertes Zinn wurden in 15 ccm conc. Salzsäure und unter allmäligem Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure in dem oben angegebenen Apparat ganz schwach erhitzt bis eine merkliche Gasentwicklung eintrat, worauf die Gas-

flamme entfernt wurde. Als das Metall vollständig gelöst war, wurde der Versuch unterbrochen und das Kühlrohr mit Wasser nachgespült. Die Prüfung mit Schwefelwasserstoff ergab geringe Gelbfärbung.

Der Versuch wurde dann fortgesetzt, die Lösung vorsichtig eingedampft und auf ca. 2 ccm innerhalb $1^1/_2$ Stunde gebracht. Das Erhitzen wurde aus dem Grunde ganz allmälig vorgenommen, um das mechanische Mitreissen von Zinnchlorid möglichst zu vermeiden. Das saure Destillat wurde neutralisirt und mittelst Ammoniumnitrat das Zinn als Zinnsäurehydrat gefällt und in Zinnsäure übergeführt.

Es wurden gefunden: 0,0040 gr SnO_2 = 0,0032 gr Sn.

Demnach haben 0,6469 gr Sn 0,0032 gr = 0,5% Sn verloren.

Versuch 5: 0,1597 gr Sn wurden in einer bedeckten Porzellanschale in conc. Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Das Zinnchlorid wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniumnitrat gefällt.

Es wurden 0,1955 gr SnO_2 = 0,1541 gr Sn gefunden.

Demnach haben 0,1597 gr Sn 0,0056 gr = 3,5% verloren.

Man ersieht aus Versuch 4 u. 5, dass die Verluste sehr bedeutend sind. Dass der minimale Verlust beim Lösen des Zinns auf das Resultat der Zinnbestimmung ohne Einfluss ist, zeigt folgende Analyse:

0,1831 gr zerkleinertes Zinn wurde in Königswasser durch schwaches Erhitzen gelöst und mit Ammoniumnitrat gefällt.

Es wurden 0,2327 gr SnO_2 gefunden,
0,2325 „ „ berechnet.

Jedenfalls ist das Lösen von Zinn für quantitative Zwecke mit Vorsicht, am besten auf dem Wasserbade mit Hülfe von Salzsäure unter allmäligem Zusatz von etwas Salpetersäure auszuführen.

b) Die Versuche über die Flüchtigkeit des Antimonchlorids wurden in analoger Weise ausgeführt.

Versuch 1: 0,4840 gr fein gepulvertes Antimon wurden in einem Kolben, der mit Kühler und zwei Péligotröhren verbunden war, mit conc. Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure schwach erhitzt. Die Lösung ging schnell von statten. Der Versuch wurde unterbrochen und das Kühlrohr mit Wasser nachgespült. Durch Schwefelwasserstoff konnte kein Antimon nachgewiesen werden.

Der Versuch wurde hierauf fortgesetzt und die Lösung während einer Stunde durch ganz vorsichtiges Erhitzen auf ein kleines Volumen gebracht. In dem Destillat wurde das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Antimontrisulfid bestimmt.

Es wurden 0,0056 Sb_2S_3 = 0,0039 Sb gefunden.

Demnach haben 0,484 gr Sb 0,0039 g = 0,81% verloren.

Versuch 2: 0,5 gr Antimon wurde in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure und Weinsäure gelöst und durch Erhitzen die Lösung conzentrirt. Durch Schwefelwasserstoff wurde in dem Destillat Antimon nachgewiesen.

Versuch 3: Eine schwach salzsaure Lösung von Antimonchlorid wurde bei Gegenwart von Weinsäure durch Erhitzen auf ein kleines Volumen gebracht. Durch Schwefelwasserstoff war Antimon nachweisbar.

Aus vorstehenden Versuchen ist zu ersehen, dass durch Abdampfen salzsaurer Antimonlösungen beträchtliche Verluste eintreten.

II. Ueber die Bestimmungsmethoden von Zinn und Antimon.

a) Was zunächst die Methoden der direkten Zinnbestimmung betrifft, so wird hauptsächlich die Bestimmung des Zinnes als Zinnsäure angewendet, welche auf zweierlei Art ausgeführt werden kann.

Bei Zinnlegirungen oder Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, wird das Zinn durch Behandeln mit Salpetersäure in Metazinnsäure übergeführt und nach dem Glühen als Zinnoxyd gewogen.

Die andere Methode beruht in der Ausfällung als Zinnsäurehydrat mittelst Ammoniumnitrat.

Diese Methode gibt recht gute Resultate.

Die verdünnte Lösung, welche mit Ammoniumkarbonat neutralisirt wird, ist zum Sieden zu erhitzen und mit festem Ammoniumnitrat zu versetzen. Nach kurzer Zeit setzt sich der Niederschlag so vollständig ab, dass die darüberstehende Flüssigkeit decantirt werden kann. Das Auswaschen wird am besten durch mehrmalige Decantation bewirkt. Aus dem Niederschlag muss das Ammoniumchlorid vollständig entfernt werden, was folgende Analysen zeigen, bei welchen die Niederschläge mit Absicht unvollständig ausgewaschen wurden.

	Angewendet gr Sn	Gefunden gr SnO_2	Berechnet gr SnO_2	Differenz SnO_2
1.	0,5078	0,6430	0,6455	0,0025
2.	0,4608	0,5847	0,5857	0,0010

Der Verlust ist durch Verflüchtigung von entstandenem Zinnchlorid zu erklären.

Um das Auswaschen beschleunigen zu können, löse man in möglichst wenig Salzsäure und fälle bei starker Verdünnung.

Es wurden folgende Resultate gefunden:

	Angewendet gr Sn	Gefunden gr SnO_2	Berechnet gr SnO_2	Differenz
1.	0,2215	0,2808	0,2813	0,0005
2.	0,1962	0,2490	0,2494	0,0004
3.	0,1831	0,2325	0,2327	0,0002

Ferner wurden gleiche Mengen einer Zinnlösung mit entsprechenden Mengen von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat und Ammoniumnitrat gefällt. Die Niederschläge zeigten dieselbe Beschaffenheit, Vortheile durch Anwendung der beiden ersten Salze gegenüber dem Ammoniumnitrat sind nicht beobachtet worden.

Bei den Trennungen wird das Zinn in den meisten Fällen mit Schwefelwasserstoff gefällt und das gebildete Schwefelzinn bei Luftzutritt in Oxyd übergeführt.

Die Resultate dieser Methode sind genau.

b) Zum Zwecke der Bestimmung des Antimons wird dasselbe entweder regulinisch oder als Schwefelantimon zur Ausfällung gebracht. Die Bestimmung als Metall ist wegen der leichten Oxydirbarkeit beim Auswaschen nicht zu empfehlen.

Die Schwefelwasserstofffällung nimmt man zweckmässig in einem Kolben vor, der mit einem doppeltdurchbohrten Stopfen versehen ist. Durch die eine Bohrung führt ein Rohr bis fast auf den Boden des Kolbens, durch welches Schwefelwasserstoff eingeleitet, durch die zweite ein rechtwinklig gebogenes Rohr, welches zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs mit einer Wasserluftpumpe in Verbindung gesetzt wird. Der bei 100° getrocknete Niederschlag enthält stets etwas Wasser und freien Schwefel, falls dieser durch Schwefelkohlenstoff nicht vollständig extrahirt war, weshalb ein aliquoter Theil im Kohlensäurestrom in schwarzes Antimonsulfür übergeführt wird. Die Resultate sind befriedigend, wie dies aus folgenden Zahlen ersichtlich.

1,6180 gr Brechweinstein lieferten 0,8317 gr bei 100° getrocknetes Schwefelantimon. Aliquote Theile wurden im Kohlensäurestrom erhitzt.

Niederschlag	schwarzes Sb_2S_3	aufs Ganze berechnet	angewendet 1,6186 gr Brechweinstein, entsprechend 0,8234 Sb_2S_3
0,2245	0,2220	0,8225	0,8234
0,2566	0,2539	0,8229	0,8234
0,2733	0,2702	0,8226	0,8234

In einigen Fällen, z. B. bei der Trennung von Antimon und Arsen nach Bunsen wird die Bestimmung als Pentasulfid ausgeführt. Es ist Thiele[1]) nicht gelungen, aus Antimonlösungen nach dem

[1]) Ann. d. Chemie u. Pharmacie 263 S. 361.

Verfahren von Bunsen reines Pentasulfid herzustellen, der Niederschlag enthielt stets Antimontrisulfid. Aus diesem Grunde müss die Bestimmung als Pentasulfid zu niedrige Resultate ergeben. Zur Entscheidung dieser Frage hat Thiele einerseits den Schwefelgehalt des Niederschlages bestimmt, andrerseits das aus abgewogenen Antimonoxydmengen nach der Vorschrift hergestellte Pentasulfid gewogen. In beiden Fällen war Antimontrisulfid nachweisbar. In letzter Zeit hat auch Wilm[1]) die Bestimmung als Pentasulfid für unzuverlässig erklärt, indem er nachwies, dass Schwefelkohlenstoff das Antimonpentasulfid verändert.

Mit Hinweis auf diese berechtigten Einwände wurden Versuche darüber angestellt, ob sich nicht die Bestimmung als Trisulfid in diesem Falle als praktisch erweist.

Auf Grund der Thatsache, dass sich Sb_2S_5 beim Erhitzen im Kohlensäurestrom in $Sb_2S_3 + S_2$ zerlegt, wurde frisch gefälltes Schwefelantimon in Kalilauge gelöst und nach der Vorschrift von Bunsen[2]) in Pentasulfid umgewandelt. Nach dem Trocknen bei 100° wurden aliquote Theile im Kohlensäurestrom erhitzt und hiebei folgende Zahlen gefunden:

Sb_2S_5	schwarzes Sb_2S_3	Sb_2S_3
0,3222	0,2716	84,31%
0,2790	0,2352	84,30%
0,2561	0,2148	84,27%

Es gibt demnach die Bestimmung des Antimons durch Ueberführung von Pentasulfid in Trisulfid genaue Resultate.

III. Ueber die Trennungsmethoden von Zinn und Antimon.

1. Methoden, welche auf der Abscheidung regulinischer Metalle beruhen.

Die älteste Methode von Claudet[3]) gründet sich auf das verschiedene Verhalten beider Metalle gegen Salzsäure. Um die Einwirkung der Säure auf Antimon zu schwächen, ist eine grössere Menge Zinnchlorür erforderlich. Es wurden deshalb die abgewogenen Metalle mit soviel Zinn zusammengeschmolzen, dass die Menge desselben ungefähr das Zwanzigfache der des Antimons betrug und kochte die Legirung $2^1/_2$ Stunden mit concentrirter Salzsäure. Das Antimon wurde auf gewogenem Filter bestimmt, das Zinn durch die Differenz ermittelt.

Gay-Lussac[4]) schlägt vor, in einem bestimmten Theil der

[1]) Zeitschrift f. anal. Chemie XXX. S. 428.
[2]) Zeitschrift f. anal. Chemie 18. S. 264.
[3]) Ann. de Chem. et de Phys. Vol. III pag. 376.
[4]) Ann. de Chem. et de Phys. Vol. III pag. 376.

salzsauren Lösung beide Metalle durch einen Zinkstab, in einem anderen Theil das Antimon durch einen Zinnstreifen zur Ausfällung zu bringen und das Gewicht der ausgefallten Metalle auf gewogenem Filter zu bestimmen. Die Menge des Zinns findet man aus der Differenz.

Levol[1]) hat die Methoden von Chaudet und Gay-Lussac, welche nur eine indirekte Bestimmung des Zinns ermöglichen, in der Weise vereinigt, dass er die Legirung beider Metalle in concentrirter Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali auflöst, durch metallisches Zink beide Metalle ausfällt und, ohne das entstandene Chlorzink abzugiessen, durch Salzsäure die Trennung vornimmt. Das Zinn wird durch Schwefelwasserstoff gefällt, während das Antimon als Metall gewogen wird.

Elsner[2]) hat bei der Prüfung dieser Methode ungenaue Resultate gefunden, da Salzsäure kleine Mengen von Antimon auflöst.

Tookey[3]) benutzt die Eigenschaft des Eisens, das Antimon aus saurer Lösung abzuscheiden, zur Trennung von Zinn. Dieses wird hierbei zu Zinnchlorür reduzirt und kann durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Clasen[4]) empfiehlt diese Methode in der Weise auszuführen, dass man in die nahe zum Sieden erhitzte Lösung beider Metalle so lange Clavierdraht bringt, als er sich noch löst. Nachdem alles Antimon ausgefällt und Eisen scheinbar gelöst ist, fügt man etwas Salzsäure hinzu und versucht, ob in der dekantirten Flüssigkeit durch Eisen noch etwas gefällt wird. O. Löw's[5]) Erfahrungen über diese Bestimmung stehen mit den Resultaten des Verfassers im Widerspruch. Attfield[6]) erklärt die Ungenauigkeit dieser Methode durch die Bildung von Eisenchlorid durch den Sauerstoff der Luft, welches das Antimon auflöst und empfiehlt bei dem in Rede stehenden Verfahren die Luft möglichst abzuschliessen. Durch eingehende Versuche hat Thiele[7]) nachgewiesen, dass die Trennungsmethode unbrauchbar ist, weil sich das Antimon beim Auswaschen oxydirt und stets zinnhaltig ist.

2. Die Methode von Rose[8]) beruht auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons. Die Metalle werden durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,4 spec. G. oxydirt, hierauf in einen Silbertiegel geschüttet und mit der achtfachen Menge festen Natronhydrats geschmolzen. Die Schmelze behandelt man mit heissem Wasser

[1]) Roses Handb. d. anal. Chemie S. 263.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie XXXV. 313.
[3]) Journ. of the Chem. Soc. 15. 462.
[4]) Journ. f. prakt. Chemie 92. 477.
[5]) Vierteljschr. f. prakt. Ph. 14. 406.
[6]) Zeitschr. f. anal. Chemie 9. 107,
[7]) Ann. d. Chemie u. Pharmacie 263. 361.
[8]) Rose's Handbuch d. anal. Chem. S. 302.

und setzt so viel Alkohol von 0,83 sp. G. zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man und wäscht den Niederschlag zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. H_2O 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischtem und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. H_2O 3 Vol. Alkohol enthält. Das antimonsaure Natron wird gelöst und aus den Lösungen werden die beiden Metalle als Sulfide gefällt.

Von mehreren nach dieser Methode ausgeführten Analysen seien die folgenden Resultate angeführt, welche deren Genauigkeit darthun:

	angewendet		gefunden	
	gr Sb	gr Sn	gr Sb	gr Sn
1.	0,2436	0,1245	0,2427	0,1240
2.	0,1855	0,2560	0,1847	0,2553

3. Vohl[1]) hat auf Grund qualitativer Versuche folgende Trennungsmethode in Vorschlag gebracht: Man erhitzt die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben, sondern weiss wird und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Antimon wird gefällt, während Zinn in Lösung bleibt.

Lenssen[2]) wandte diese Methode mit Erfolg an.

Fresenius[3]) hat keine günstige Erfahrung gemacht.

Lesser[4]) erklärt die Methode für unbrauchbar.

Aus den hierüber angestellten Versuchen ergab sich, dass das Zinn nur durch einen grösseren Ueberschuss an Salzsäure in Lösung gehalten wird, während bei Anwendung derselben Menge eine vollständige Ausfällung des Antimons nicht erreicht wird.

4. A. Carnot's[5]) Methode:

Unterschwefligsaures Natron erzeugt beim Aufkochen einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Zinnchlorür keine Fällung des Zinns, dagegen bildet sich in Antimonlösungen unter Entwicklung von schwefliger Säure ein Anfangs gelber, hierauf orangefarbener und schliesslich zinnoberrother Niederschlag. Wird derselbe nach dem Auswaschen und Trocknen bei 110° C. durch Schwefelkohlenstoff von dem beigemengten Schwefel befreit, so erweist sich die Antimonverbindung von schön rother Farbe und

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 96. 240.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 114. 118.
[3]) Anleitung zur quant. Analyse. Bd. I. 240.
[4]) Dissert. Berl. 1885.
[5]) Compt. rend. 103. 258. Vergl. Zeitschr. f. anal. Chemie XXVII. S. 651.

entspricht der Formel Sb_2OS_2. Der Niederschlag entsteht nach der Gleichung $2SbCl_3 + 3Na_2S_2O_3 = Sb_2OS_2 \times 6NaCl + 4SO_2$. Auf diese Reactionen gründet sich folgende Trennungsmethode. Man versetzt die salzsaure Lösung der beiden Metalle mit Ammoniak, fügt etwa 2 gr Oxalsäure in Lösung zu und hierauf wieder Ammoniak bis nahezu neutral. Die Lösung wird auf 250—300 ccm verdünnt und eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, welche wenigstens zehnmal so viel krystallisirtes Salz enthält als die zu fällende Menge Antimon beträgt. Die in der Kälte klare Lösung trübt sich beim Erhitzen und geht von Gelb in Roth über. Man gibt jetzt 1—2 ccm Salzsäure, welche zuvor mit Wasser verdünnt wurde, zu und erhält während einiger Minuten im Kochen. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt und die Flüssigkeit geklärt hat, fügt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und erhitzt wieder zum Sieden. Erfolgt hiebei eine milchige, rein weisse Trübung, so ist das Antimon vollständig abgeschieden, im andern Falle muss nochmals Salzsäure und zuweilen auch unterschwefligsaures Natron zugegeben werden. Der Antimon-Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter ausgewaschen und durch Glühen im Kohlensäurestrom in Dreifach-Schwefelantimon übergeführt. Im Filtrate vom Antimonniederschlage ist das Zinn mit Ammon, Schwefelammon und Essigsäure abzuscheiden und in bekannter Weise als Zinnoxyd zu bestimmen.

Zur Prüfung dieser Methode sind qualitative Untersuchungen zunächst darüber ausgeführt worden, ob unter den angeführten Bedingungen eine vollständige Ausfällung des Antimons stattfindet.

Die Versuche wurden mit einer Antimonlösung, 0,2 gr Sb in 10 ccm, einer Oxalsäurelösung 2 gr in 10 ccm und einer Natriumhyposulfitlösung 1 gr krystallisirtes Salz in 10 ccm enthaltend angestellt.

10 ccm der Antimonlösung wurden mit Ammoniak versetzt, bis dieselbe eben alkalisch reagirte, hierauf 10 ccm Oxalsäurelösung und etwas Ammoniak hinzugefügt. Auf Zusatz von 20 ccm Natriumhyposulfitlösung trat beim Kochen eine weisse Trübung ein, welche durch verdünnte Salzsäure in einen gelben und zuletzt rothen Niederschlag überging. Die Salzsäure wurde tropfenweise hinzugegeben bis der Niederschlag die Farbe des Antimonoxysulfürs angenommen hatte. Es wurden noch 20 ccm Natriumhyposulfitlösung hinzugefügt, so dass ein Ueberschuss derselben vorhanden war und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zum Sieden erhitzt, wobei eine milchige Trübung erfolgte. Nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abfiltrirt. Durch Schwefelwasserstoff konnte bei den wiederholt ausgeführten Versuchen, auch unter Anwendung anderer Mengenverhältnisse, kleine Mengen von Antimon nachgewiesen

werden, welche bei einer Analyse nicht vernachlässigt werden können. Aus diesem Grunde wurde von weiteren Untersuchungen Abstand genommen und ich wandte mich zur folgenden Methode:

5. Cl. Winkler[1]) benutzt das verschiedene Verhalten beider Metalle gegen Cyankalium zur Trennung. Aus einer neutralen Lösung von Zinnchlorid wird durch eine Cyankaliumlösung Zinnsäurehydrat gefällt. Der Niederschlag ist stets von schleimiger Beschaffenheit und wird erst durch gleichzeitige Ausfällung von kohlensaurem Kalk, indem sich das Zinnsäurehydrat innig vertheilt und durch Erhitzen zur Filtration geeignet gemacht; Cyankaliumlösung wirkt auf Antimonlösungen nicht ein.

Man verfährt zum Zwecke der Trennung folgendermassen: Die Lösung der Metalle in Königswasser wird auf 300—400 ccm verdünnt, mit soviel einer Chlorkalciumlösung von bekanntem Gehalte versetzt, dass der hinterher daraus gefällte kohlensaure Kalk das vorhandene Zinn um ungefähr das fünfzehnfache an Gewicht übersteigt, neutralisirt mit Kaliumcarbonat, fügt Cyankalium zu und versetzt hierauf die Flüssigkeit mit Kaliumkarbonat, so dass der Kalk zur vollkommenen Ausfällung gelangt. Hierauf erhitzt man, wobei der Niederschlag körnig wird, dekantirt die klare Flüssigkeit durch ein Filter, behandelt den Niederschlag mit frischem Wasser, womit man ihn einmal aufkocht und giesst diese erste Waschflüssigkeit durch das Filter ab. Den im Becherglase verbliebenen Niederschlag löst man in wenig conc. Salzsäure und Weinsäure und wiederholt die Fällung. Man setzt die Filtration durch das erste Filter fort und gibt nacheinander drei frische Wasseraufgüsse, bei deren jedem das Ganze aufs Neue erhitzt wird und bringt schliesslich den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn vollständig aus.

Diesen trocknet man, verbrennt das Filter und erhitzt alles über einem Maste'schen Brenner zum heftigen Glühen. Hierdurch wird das Zinnoxyd in den unlöslichen Zustand übergeführt und durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure und Filtration von dem beigemengten Kalke befreit. Das Zinnoxyd wird nach einem nochmaligen Glühen gewogen. Aus dem Filtrat kann das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Zur Prüfung dieser Methode wurde zuerst eine abgewogene Menge Zinn gelöst und bei Gegenwart von Chlorcalcium mittelst Cyankalium und Kaliumcarbonat nach vorstehender Vorschrift behandelt.

Angewendet:	Gefunden:
gr Sn	gr Sn
0,0866	0,0858

Hierauf wurden mehrere Trennungen von Zinn und Antimon ausgeführt. Die zuerst erhaltenen Resultate fielen weniger befriedigend

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 14. 163.

aus, ohne dass mir der Grund hierfür bekannt wurde. Die letzten Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Angewendet:		Gefunden:
	gr Sn	gr Sb	gr Sn
1.	0,0641	0,2564	0,0633
2.	0,0825	0,1269	0,0819

Zu dieser Methode sei bemerkt, dass es wesentlich ist, den ungefähren Zinngehalt wegen des Zusatzes von Chlorcalcium zu wissen. Wendet man weniger als die fünfzehnfache Menge an, so tritt beim Filtriren durch die schleimige Beschaffenheit des Niederschlags Störung ein. Ausserdem ist es nicht zu empfehlen, die Analysen mit grösseren Zinnmengen auszuführen, weil der Niederschlag, durch die 15fache Gewichtsmenge Kalciumcarbonat vermehrt, bei der Weiterbehandlung unbequem wird.

6. H. Tamm[1]) empfiehlt Zinn und Antimon mittelst Gallussäure zu scheiden. Versetzt man eine neutrale conc. Lösung von Antimonchlorür mit Gallussäure in geringem Ueberschuss, so wird alles Antimon als zweifach gallussaures Antimonoxyd gefällt, das Zinnchlorür wird unter den gleichen Bedingungen nicht gefällt.

Man löst in conc. Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, befreit die Lösung durch gelindes Erwärmen von Chlor, fügt — Antimonchlorid zu Antimonchlorür zu reduziren — Jodkalium hinzu, verjagt das freigewordene Jod durch Erhitzen und fügt noch etwas Jodkalium hinzu. Nachdem die Lösung bis zur richtigen Concentration eingedampft worden, fällt man mit einer frisch bereiteten Gallussäurelösung. Den Niederschlag von zweifach gallussaurem Antimonoxyd kann man entweder bei 100° trocknen und wägen oder aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure das Antimon durch Schwefelwasserstoff fällen.

Um diese Methode zu prüfen, wurde zunächst Antimon gelöst und nach der Reduktion mittelst Jodkalium mit frisch bereiteter Gallussäurelösung gefällt. Bei wiederholten Versuchen konnte durch Schwefelwasserstoff im Filtrat Antimon nachgewiesen werden. Ausserdem gelang es nicht, aus einer Zinn enthaltenden Antimonlösung reines gallussaures Antimonoxyd, frei von Zinn, abzuscheiden.

7. Ch. Tookeys[2]) Verfahren beruht auf der Flüchtigkeit des Antimonchlorürs. Man fällt die das Zinn als Chlorür, nicht als Chlorid enthaltenden Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und trocknet den Niederschlag und leitet alsdann bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom trocknen salzsauren Gases über denselben. Die Schwefelverbindungen gehen hierdurch in die betreffenden Chlorverbindungen über, das Antimonchlorür entweicht mit dem Salzsäuregas und wird

[1]) Chem. News. 24. 207. Vgl. Zeitschr. f. anal. Chemie. 14. 351.
[2]) Chem. Soc. J. XV. 462. Vgl. Fresenius, Anl. z. chem. Analyse. Bd. I, 632.

in einer Vorlage aufgefangen. Wenn alles Antimonchlorür entwichen, löst man das Zinnchlorür und fällt mit Schwefelwasserstoff.

Diese Methode kann keine praktische Bedeutung haben, da es schwierig ist, einen zinnsulfidfreien Niederschlag herzustellen.

8. F. W. Clarkes[1]) Methode fusst auf folgender Grundlage: Frisch gefälltes, noch feuchtes Zinnsulfid löst sich bei mässig langem Kochen mit Wasser und überschüssiger Oxalsäure vollständig und somit wird Zinn als Chlorid durch Schwefelwasserstoff aus heisser, Oxalsäureüberschuss enthaltenden Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt; Schwefelantimon löst sich beim Kochen mit Oxalsäure reichlich, Schwefelwasserstoff schlägt das Antimon aus der Lösung wieder nieder.

Zur Ausführung dieser Trennungsmethode setzt man zur Lösung der Metalle, welche das Zinn als Oxyd enthält, soviel Oxalsäure, dass auf 1 gr etwa 20 gr Oxalsäure kommen. Die Lösung muss so konzentrirt sein, dass die Oxalsäure beim Erkalten auskrystallisirt. Man leitet jetzt in die siedend heiss zu erhaltende Flüssigkeit 20 Minuten lang Schwefelwasserstoff, lässt noch eine halbe Stunde an einem warmen Orte stehen und filtrirt. Das Antimon ist niedergeschlagen, das Zinn in Lösung. Aus letzterer erhält man das Zinn, indem man mit Ammon schwach alkalisch macht, soviel Schwefelammon zusetzt, dass der zuerst gebildete Niederschlag sich wieder löst, das Sulfosalz durch Essigsäure zersetzt und das Zinnsulfid in Zinnoxyd überführt.

Clarke empfiehlt zur Erzielung genauer Resultate den Niederschlag von Schwefelantimon wieder in einem alkalischen Schwefelmetall zu lösen, einen Ueberschuss von Oxalsäure zuzusetzen und mit Schwefelwasserstoffwasser zu kochen, um den letzten Rest von Zinn in Lösung zu bekommen.

G. C. Wittstein[2]) erklärt die Methode auf Grund ausgeführter Analysen für unbrauchbar.

Lesser[3]) findet genaue Resultate, wenn die Lösung soweit als möglich neutralisirt wird und 35 bis 40 gr Oxalsäure auf 1 gr Zinn zugesetzt werden.

Nachdem aus qualitativen Versuchen über diese Methode hervorgegangen war, dass die Abscheidung des Antimons eine vollständige ist, während das Zinn in Lösung gehalten wird, wurden quantitative Bestimmungen ausgeführt.

	Angewendet		Gefunden	
	gr Sb	gr Sn	gr Sb	gr Sn
1.	0,2438	0,1562	0,2430	0,1556
2.	0,1784	0,2243	0,1780	0,2237

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie. 9. 490.
[2]) Viertelj. f. prakt. Ph. 19. 551.
[3]) Diss. Berlin 1886.

Da der Zusatz von entsprechender Menge Oxalsäure wesentlich ist, so muss man erst den ungefähren Gehalt an Zinn ermitteln. Dies geschieht nach Clarke, indem man die Metalle mit Salpetersäure oxydirt und aus den gewogenen Oxyden ungefähr das Zinn berechnet. Ausserdem muss das Schwefelantimon nach dem Auswaschen nochmals in Oxalsäure und Schwefelwasserstoff behandelt werden.

9. H. N. Warren[1]) gibt zur Trennung der Sulfide von Zinn und Antimon folgende Methode an:

Man löse dieselben in Königswasser, dampfe, um die Salpetersäure zu verjagen, stark ein und füge verdünnte Salzsäure hinzu. Die Lösung der Chloride versetze man mit Ferrocyankalium, wodurch das Zinn gefällt wird. Diesen Niederschlag reduzire man nach vorherigem Glühen im Wasserstoffstrom und fälle das Zinn aus der salzsauren Lösung.

Es ist bereits durch die Versuche über die Flüchtigkeit von Zinn- und Antimonchlorid dargelegt worden, dass beim Abdampfen Salpetersäure und Salzsäure enthaltenden Lösungen erhebliche Verluste eintreten.

10. Leviton[2]) hat gefunden, dass Antimon aus einer Lösung, 1 Tle H_2O und 1 Tle HCl 22°B enthaltend, vollständig gefällt wird, während Zinn erst bei einer Verdünnung von 3 Tle H_2O und 1 Tle HCl 22°B niedergeschlagen wird und empfiehlt hierauf eine Trennungsmethode.

Um vorstehende Methode auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden abgewogene Mengen von Zinn und Antimon in conc. Salzsäure von 22°B unter Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abfiltrirte Schwefelantimon wurde im Kohlensäurestrom in Trisulfid übergeführt und aus der Lösung das Zinn nach Zusatz von Wasser gefällt.

Auf Grund der hierbei erhaltenen Resultate ist die Bestimmungsmethode als unzuverlässig zu bezeichnen.

Angewendet		Gefunden	
gr Sb	gr Sn	gr Sb	gr Sn
0,3452	0,1246	0,3438	—
0,2478	0,2164	0,2460	0,2178
0,1263	0,3216	0,1245	0,3230

Es sei mir gestattet, am Schlusse eine kurze Uebersicht der aus vorliegender Arbeit sich ergebenden Thatsachen anzuführen.

---

[1]) Chem. News. 37. 124.
[2]) Zeitschrift für anal. Chemie. 29. 345.

1. Zinn- und Antimonchlorid haben die Eigenschaft, bei Gegenwart von Säuredämpfen unterhalb ihrer Siedepunkte sich zu verflüchtigen. Es ergibt sich für das Lösen für quantitative Zwecke folgende Vorsichtsmassregel:

Man löse die fein zerkleinerten Metalle oder zinn- und antimonhaltigen Verbindungen in conc. Salzsäure unter allmähligem Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade.

2. Zur Ausführung der Bestimmung des Zinns als $Sn(OH)_2$, einer sehr genauen Methode, verfahre man nach folgender Vorschrift:

Man löse unter Anwendung obiger Vorsichtsmassregel das Zinn in möglichst wenig Salzsäure und oxydire mit etwas verdünnter Salpetersäure. Die Lösung wird ungefähr auf 400—500 ccm mit Wasser verdünnt, mit Ammoniumcarbonat neutralisirt und in der Siedhitze mit Ammoniumnitrat versetzt. Der Niederschlag ist durch 3—4maliges Decantiren und schliesslich auf dem Filter vollständig auszuwaschen.

3. Die Bestimmung des Antimons durch Abscheidung als Pentasulfid z. B. bei der Trennung von Arsen nach Bunsen gibt nur dann brauchbare Resultate, wenn das Pentasulfid im Kohlensäurestrom in Trisulfid übergeführt wird.

4. Angesichts der Resultate und Erfahrungen über die einzelnen Trennungsmethoden kommt man zu dem Schluss, dass es die Rose'sche Methode ist, welche vor allen bis jetzt bekannten gewichtsanalytischen Scheidungen von Zinn und Antimon die meiste Beachtung verdient.

Vorliegende Arbeit wurde im Pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung des Hofraths Professor Dr. A. Hilger ausgeführt.

Gern erfülle ich die Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für die gütige Anleitung und Unterstützung bei dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Druck von Seitz & Schauer in München.

Druck von Seitz & Schauer, München.